

瓜子壳生物炭的制备及其活化PMS降解 有机染料的研究

王伽宁, 曹 玥, 孔令慧, 葛 菲, 吴沁薇, 郭晓静*, 郎万中

(上海师范大学 化学与材料科学学院, 上海 200234)

摘 要: 近年来, 生物炭材料作为无机非金属催化剂的应用得到了广泛关注. 以瓜子壳为原料, 于800 ℃和惰性气氛下, 热解制备瓜子壳生物炭(MSAC). 利用扫描电子显微镜(SEM)、孔隙度和比表面分析仪、拉曼光谱对MSAC的理化性质进行了表征. 考察了MSAC对有机染料罗丹明B(RhB)、孔雀绿(MGO)、甲基橙(MO)、结晶紫(CV)的吸附性能, 以及其活化过一硫酸盐(PMS)氧化降解有机染料的催化降解效果. 结果表明: MSAC对有机染料的吸附去除率远低于其活化PMS对有机染料的去除率, 说明在氧化体系中降解作用对有机染料的去除起主要贡献. 与商用的生物炭相比, MSAC对有机染料的吸附性能不佳, 但是其表面缺陷度较高, 能够有效活化PMS降解有机污染物.

关键词: 瓜子壳生物炭(MSAC); 吸附; 氧化降解; 有机染料

中图分类号: O 643.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5137(2021)04-0461-09

The preparation of biochar based on melon seed shell for activation of peroxymonosulfate to degrade organic dyestuff

WANG Jianing, CAO Yue, KONG Linghui, GE Fei, WU Qinwei,
GUO Xiaojing*, LANG Wanzhong

(College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: In recent years, the application of biochar materials as metal-free catalysts has attracted widespread attention. In this paper, the biochar based on melon seed shell was prepared by the pyrolysis under inert atmosphere at 800 ℃ melon seed shell activated catalysts (MSAC). The physicochemical properties of MSAC were characterized by scanning electron microscopy

收稿日期: 2021-06-18

基金项目: “111”光化学和能源材料创新与人才计划(D18020); 绿色能源化工上海工程研究中心项目(18DZ2254200); 国家自然科学基金面上项目(21676291); 大学生创新创业训练计划项目(202110270006)

作者简介: 王伽宁(2000—), 女, 本科生. E-mail: wjn19802143282@126.com

***通信作者:** 郭晓静(1984—), 女, 副教授, 主要从事功能吸附及催化材料方面的研究. E-mail: guoxj@shnu.edu.cn

引用格式: 王伽宁, 曹玥, 孔令慧, 等. 瓜子壳生物炭的制备及其活化PMS降解有机染料的研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2021, 50(4): 461-469.

Citation format: WANG J N, CAO Y, KONG L H, et al. The preparation of biochar based on melon seed shell for activation of peroxymonosulfate to degrade organic dyestuff [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2021, 50(4): 461-469.

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

(SEM), low temperature N_2 adsorption/desorption isotherm, and Raman spectroscopy. The adsorption capacity and peroxymonosulfate (PMS) activation ability of MSAC for the removal of rhodamine (RhB), malachite green (MGO), methyl orange (MO), and crystal violet (CV) were investigated. The removal result in the MSAC/PMS system far exceeded the adsorption capacity of MSAC in the absence of PMS, suggesting that the organic dyestuff was largely removed as a result of degradation in the MSAC/PMS system. Compared with commercial biochar, MSAC showed a lower adsorption capacity. While, the defect degree of MSAC is high, and it can effectively activate PMS to degrade organic dyestuff.

Key words: melon seed shell activated catalys(MSAC); adsorption; oxidative degradation; organic dyestuff

0 引言

罗丹明B(RhB)、孔雀绿(MGO)、甲基橙(MO)、结晶紫(CV)等染料因其色谱完整、颜色鲜艳、牢度好被广泛应用于工业印染中^[1].由此产生的有机染料废水浓度高、毒性强、难降解、可生化性较差,因而难以被微生物利用,这些废水进入水生生态系统并不断累积,破坏原有的生态平衡,严重威胁着人类的健康^[2-5].

高级氧化法以羟基自由基($\cdot OH$)和硫酸根自由基($SO_4^{\cdot -}$)等作为活性物种,通过氧化还原作用,可将难降解的有机污染物降解甚至矿化^[6].与 $\cdot OH$ 相比, $SO_4^{\cdot -}$ 具有更长的半衰期和更高的氧化还原电位,pH值适用范围更广,选择性更高.在传统的Fenton反应中,利用亚铁离子(Fe^{2+})作均相催化剂,活化氧化剂双氧水(H_2O_2)产生羟基自由基($\cdot OH$),实现污染物的降解.该过程对反应条件(pH为2~4)要求严苛,且产生较多的污泥.过一硫酸盐(PMS)氧化剂可以被光、热、超声以及催化剂等活化而产生 $SO_4^{\cdot -}$ 等活性氧物种,实现有机污染物的降解,其运输储存也更加安全,近年来在废水处理领域引起了越来越多的关注^[7-8].在诸多活化PMS的方法中,多相催化法的反应器更简单,需要的能量更低,催化剂可以回收利用,得到了广泛的研究.值得注意的是,基于PMS的高级氧化技术也存在成本以及金属催化剂的二次污染问题.

生物质活性炭因其比表面积大,具有丰富的孔结构,且价格低廉,来源广泛,故常被用做吸附剂^[9-11].目前活性炭的制备方法主要分为物理活化法和化学活化法^[12-13].其中较常用的为化学活化法,需要先通过热解技术将生物质原料转化为热解炭,然后再用活化剂进行活化制备活性炭,制备步骤复杂,成本较高.此外,活性炭的催化活性较低,为了提高其活化PMS等氧化剂的活性,目前常通过后续的掺杂、表面功能化等方法在活性炭中引入活性中心,从而提高生物质活性炭催化活化PMS的活性,进一步增长了制备周期和成本.

瓜子壳作为一种生活垃圾,来源广泛、成本低廉,制成生物炭能够变废为宝.本文作者使用瓜子壳为原料,直接烧制生物炭,制备方法简单.利用瓜子壳生物炭(MSAC)作为PMS活化剂降解有机染料,并与其吸附性能进行比较,排除了其吸附作用的影响.实验发现,瓜子壳制成的生物炭能够有效活化PMS降解有机染料,降低染料污水处理经济成本,实现废物的再利用.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

罗丹明B、孔雀绿、甲基橙、结晶紫染料,PMS均购于阿拉丁化学公司(中国上海),本实验采用的是PMS中的过氧单磺酸钾; $Na_2S_2O_3$ (AR,质量分数为99%)购自Macklin公司(中国上海);木质炭、椰壳炭购于郑州中创净水材料有限公司;实验所用瓜子壳取自“恰恰”品牌的原味瓜子;实验用水均为去离子水.

1.2 MSAC的制备方法

将购买的原味瓜子保留瓜子壳,瓜子壳用清水洗净,去除表面杂质,在60℃烘箱烘干24h,粉碎后

在 800 ℃ 和氩气气氛下于管式炉炭化 2 h, 然后用研钵研磨 0.5 h, 去离子水洗涤, 在真空干燥箱中烘干 24 h, 得到 MSAC.

1.3 吸附对比试验

选用罗丹明 B、孔雀绿、甲基橙、结晶紫代表待处理水体中普遍存在的有机染料, 研究 MSAC 的吸附效果, 并与商用生物炭(木质炭(WAC)、椰壳炭(CSAC))进行对比. 分别配置 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250 以及 300 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B 和孔雀绿两种溶液, 在实验开始前取标准样. 在 25 ℃ 水浴加热, 转速为 10 r·min⁻¹ 的条件下, 分别将 50 mg 的 MSAC, WAC 和 CSAC 添加到盛放 100 mL 罗丹明 B 和孔雀绿上述各溶液的烧杯中, 加入后搅拌均匀, 吸附 30 min, 然后使用 1 000 μL 的移液器取 1 mL 样品溶液至针筒过滤器, 使用 0.22 μm 的过滤膜进行过滤, 将过滤后的样品溶液稀释至 10 mL, 装入样品瓶中, 溶液质量浓度由可见-紫外分光光度计检测, 根据式(1)计算平衡时的去除率(E), 得到吸附平衡曲线,

$$E = 1 - C/C_0, \quad (1)$$

其中, C_0 为初始溶液中有机染料的质量浓度(mg·L⁻¹); C 为吸附或降解后溶液中有机染料的质量浓度(mg·L⁻¹).

分别配置 100 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B、孔雀绿、甲基橙和结晶紫 4 种溶液, 比对 50 mg 的 MSAC, WAC, CSAC 对于不同染料的吸附效果, 实验条件同上, 分别取一定时间间隔的 1 mL 水样, 经过滤、稀释后进行紫外检测, 比对吸附效果. 根据 C/C_0 计算分析染料质量浓度随时间的变化曲线.

1.4 瓜子壳降解实验

配置 100 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B、孔雀绿、甲基橙和结晶紫, 在 25 ℃ 水浴加热, 转速为 10 r·min⁻¹ 的条件下, 先后加入 20 mg MSAC 和 0.1 g PMS, 搅拌均匀, 进行催化降解实验. 在 20 min 时, 取 1 mL 的 Na₂S₂O₃ 溶液淬灭, 然后使用 1 000 μL 的移液器取 1 mL 降解后的样品溶液至针筒过滤器, 使用 0.22 μm 的过滤膜进行过滤, 将过滤后的样品溶液稀释至 10 mL, 装入样品瓶中, 进行紫外检测.

同时, 在同样的溶液和同样的实验条件下, 只加入 20 mg MSAC, 搅拌均匀, 进行吸附实验, 从而排除催化降解实验中生物炭吸附作用的影响. 在 20 min 时, 取 1 mL 降解后的水样. 用针筒过滤器进行过滤, 滤去活性炭, 稀释至 10 mL, 进行紫外检测. 根据式(1)计算平衡时的去除率(E), 分别作 MSAC 的催化降解和吸附曲线图.

1.5 分析和表征

MSAC, WAC 和 CSAC 这 3 种样品的形态学性能采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM)来表征. 在 77 K 下, 使用自动分析仪(NOVA 4000, 美国 Quantachrome 公司)通过测量低温 N₂ 吸附/解吸等温线来分析催化剂的质地特性. 在测试之前, 将催化剂在 300 ℃ 的真空下脱气 4 h. 通过比表面积测试法(BET)来计算比表面积. 在最大相对压力(P/P_0)下计算催化剂的总孔体积. 催化剂的孔径分布使用 BJH 模型从等温线的解吸分支得出. 在共聚焦激光拉曼系统(SuperLabRam II)上使用 632.8 nm 的 He-Ne 激光光源获得拉曼光谱, 用以表征催化剂的结晶结构.

2 结果与讨论

2.1 MSAC 的表征分析

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)表征

MSAC, WAC 和 CSAC 的 SEM 图像如图 1 所示. MSAC 表面粗糙, 具有发达的空隙结构. 生物炭表面含有的氮氧官能团将发生化学吸附, 从而对最后的吸附及降解结果有很大的影响^[14]. 因此, 对 MSAC 表面的 C, N, O 这 3 种元素进行分析, 如图 2 所示, 可以观察到 MSAC 表面主要都是 C 和 O 元素, 分布较广, 而

N元素含量很少,分布稀疏.图3和图4为WAC,CSAC的Mapping图像,与MSAC呈现相似的表面性质.

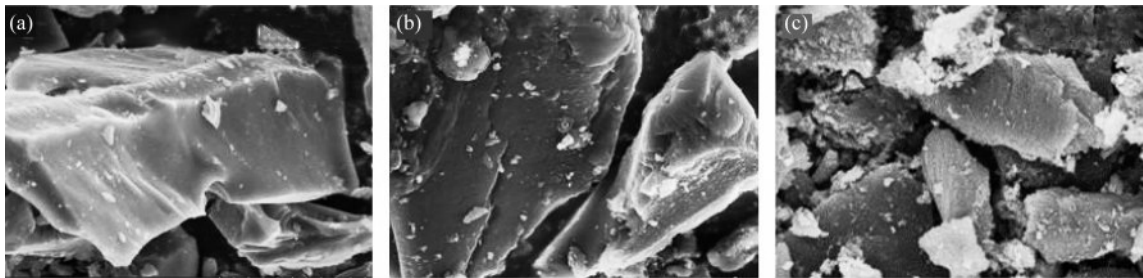


图1 3种生物炭的SEM图.(a) MSAC; (b) WAC; (c) CSAC

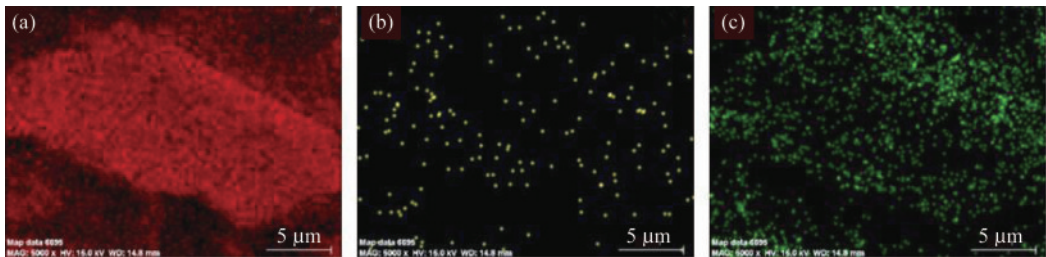


图2 MSAC的Mapping扫描图.(a) C元素;(b) N元素;(c) O元素

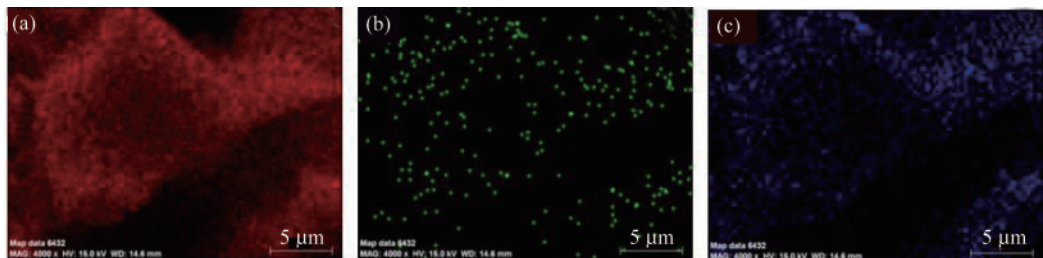


图3 WAC的Mapping扫描图.(a) C元素;(b) N元素;(c) O元素

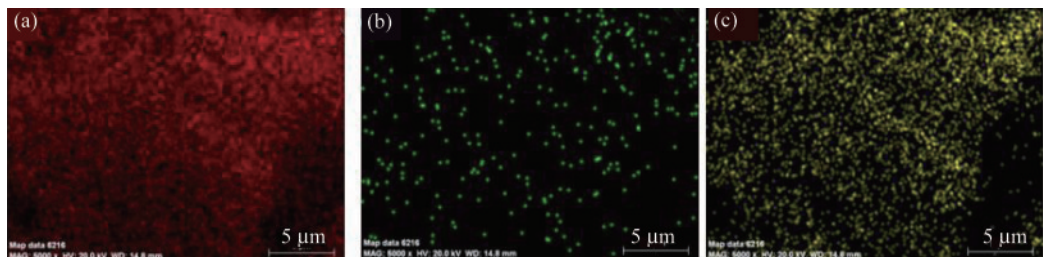


图4 CSAC的Mapping扫描图.(a) C元素;(b) N元素;(c) O元素

2.1.2 BET

图5为MSAC,WAC和CSAC的氮气吸附解析等温线和孔径分布,详细的BET分析数据如表1所示.由图5可知,3种生物炭吸附等温线的吸附分支与脱附分支不一致,都存在明显的迟滞回环,且3种生物炭的孔径分布主要都在3~10 nm处,说明3种生物炭均为介孔材料^[15-16].从表1可知,MSAC的比表面积明显低于WAC与CSAC的.

2.1.3 拉曼光谱

拉曼光谱广泛应用于表征碳基材料的缺陷度和石墨化程度,D带与G带的积分强度比(分别记为 I_D 及 I_G)反映了生物炭材料的缺陷度, $I_D \cdot I_G^{-1}$ 的值越大,即生物炭材料的缺陷度越高^[17-20].MSAC和WAC的拉曼光谱如图6所示,MSAC的 $I_D \cdot I_G^{-1}=1.27$,WAC的 $I_D \cdot I_G^{-1}=1.17$,说明MSAC的缺陷度更高.据报道,炭层上的缺陷位是催化活化PMS的活性位,故进一步研究了MSAC活化PMS降解有机染料的性能.

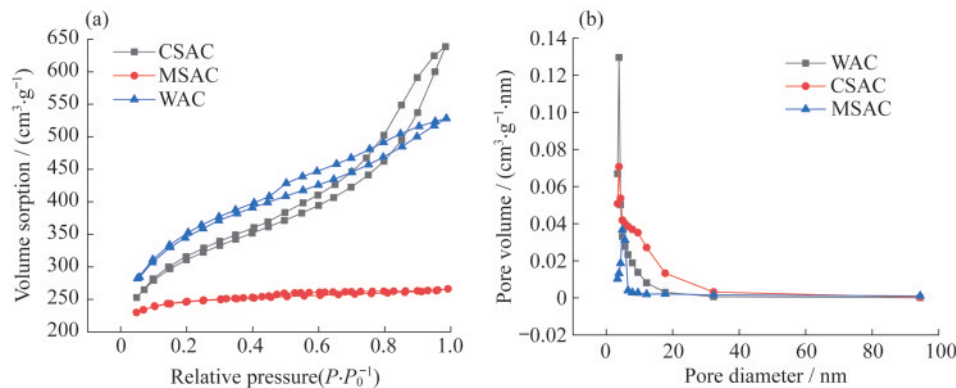


图5 3种生物炭的BET数据.(a) 吸附解析等温线;(b) 孔径分布图

表1 3种生物炭的比表面和孔结构参数

材料	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	最大孔径/nm
MSAC	695.455	0.411 8	231.8
WAC	1 141.720	0.817 1	145.9
CSAC	1 012.674	0.987 9	123.3

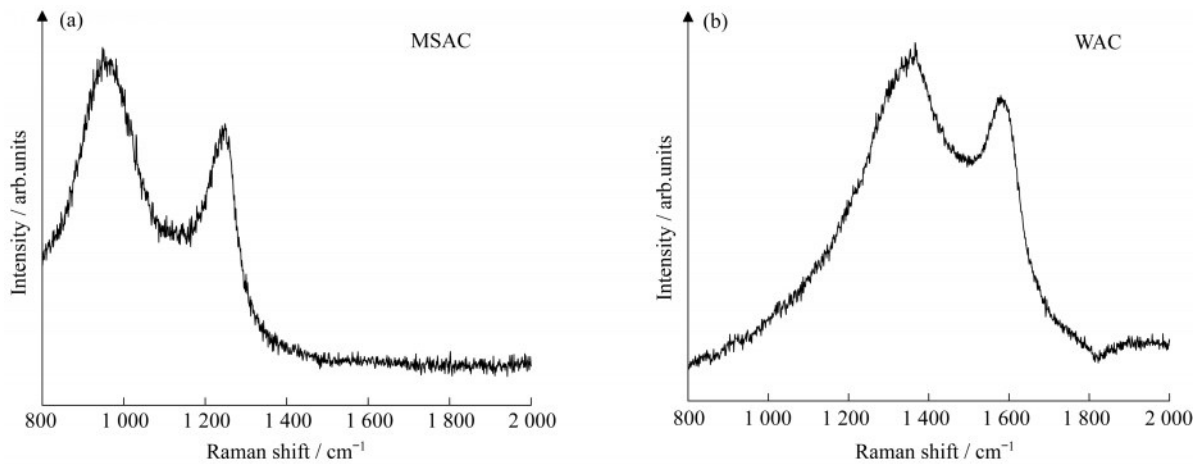


图6 2种生物炭的拉曼图像.(a) MSAC;(b) WAC

2.2 MSAC 吸附实验结果

2.2.1 MSAC 吸附平衡曲线

图7为MSAC对罗丹明B和孔雀绿的吸附平衡曲线.由图7可知,MSAC对罗丹明B和孔雀绿的去除率与质量浓度呈负相关.当罗丹明B的质量浓度为10 mg·L⁻¹时,吸附效果最好,去除率达75.0%;当罗丹明B的质量浓度大于10 mg·L⁻¹时,去除率均不高.当孔雀绿的质量浓度为10 mg·L⁻¹时,MSAC对孔雀绿的去除率为100.0%;孔雀绿的质量浓度大于75 mg·L⁻¹时,吸附效果迅速降低.

2.2.2 WAC和CSAC的吸附平衡曲线

为了更好地判断MSAC的吸附效果,将其与WAC和CSAC的吸附效果进行对比.图8为WAC对罗丹明B和孔雀绿的吸附平衡曲线.图9为CSAC对罗丹明B和孔雀绿的吸附平衡曲线.将MSAC与2种商用炭进行对比可得:MSAC对罗丹明B和孔雀绿的吸附效果远远低于WAC和CSAC,与BET的结果一致.

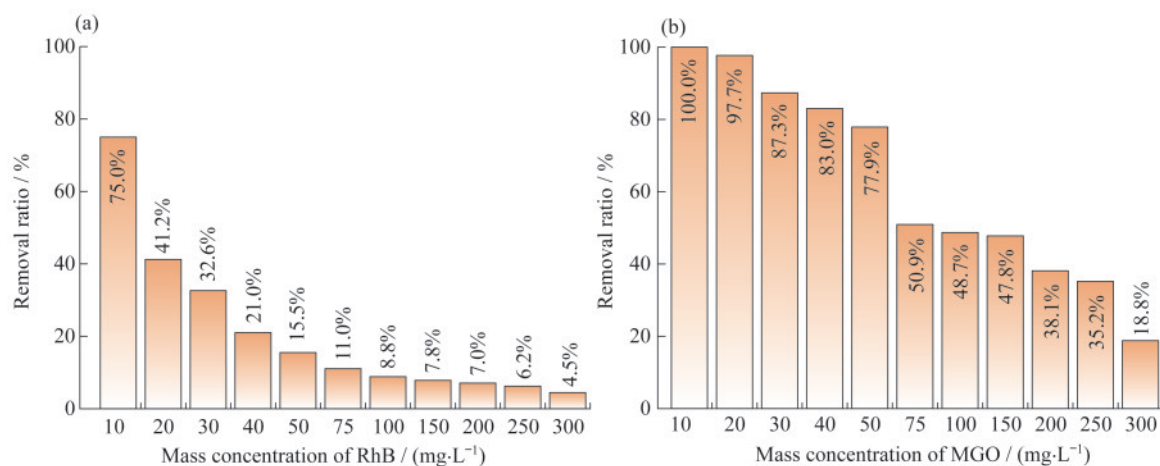


图7 MSAC对不同染料的吸附平衡曲线.(a) MSAC对RhB;(b) MSAC对MGO

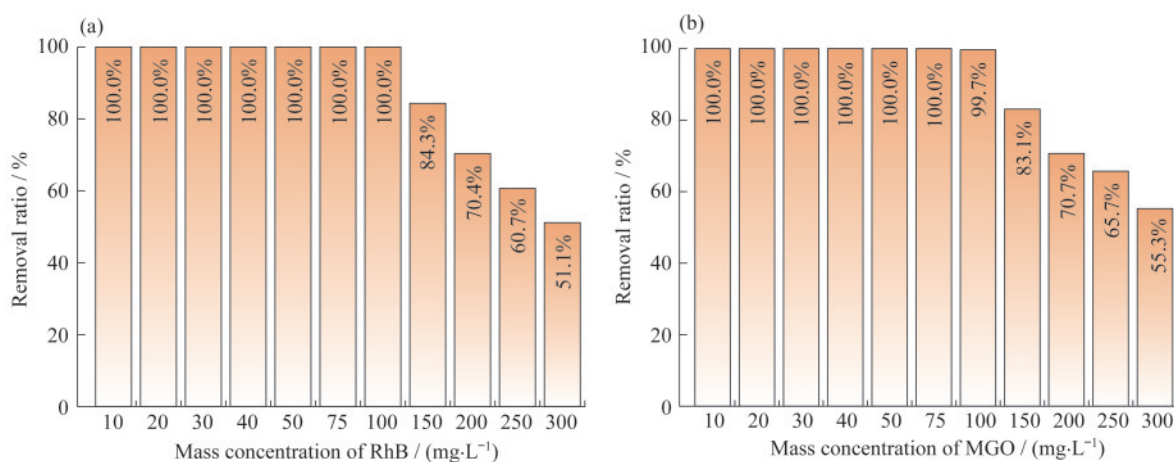


图8 WAC对不同染料的吸附平衡曲线.(a) WAC对RhB;(b) WAC对MGO

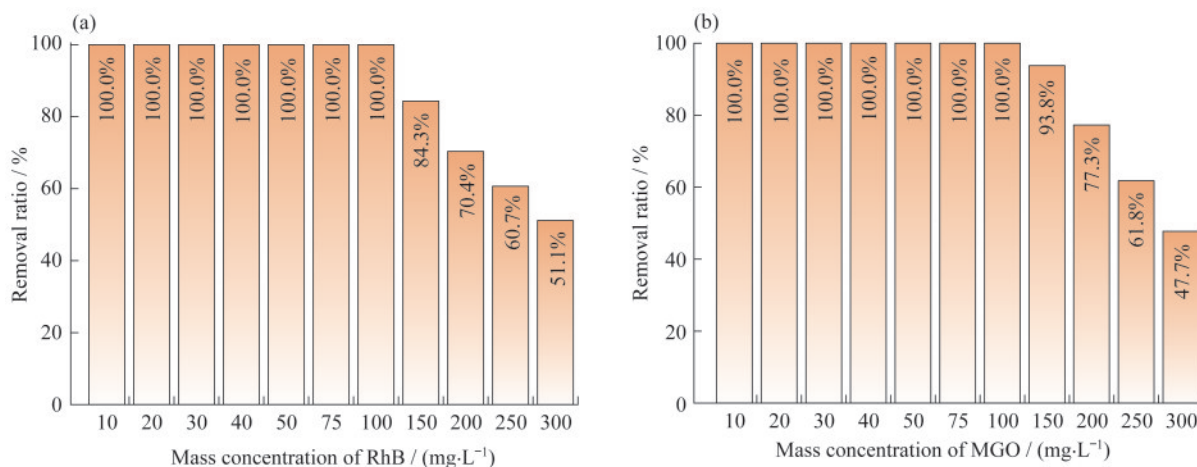


图9 CSAC对不同染料的吸附平衡曲线.(a) CSAC对RhB;(b) CSAC对MGO

2.2.3 MSAC对不同染料的吸附性能

图10为MSAC, WAC和CSAC对罗丹明B、孔雀绿、甲基橙和结晶紫4种染料0~30min吸附曲线图。由图10可得:相同条件下,MSAC对孔雀绿吸附效果最好,甲基橙次之,MSAC对罗丹明B和结晶紫的吸附效果接近.MSAC对4种染料的吸附效果远低于WAC和CSAC。

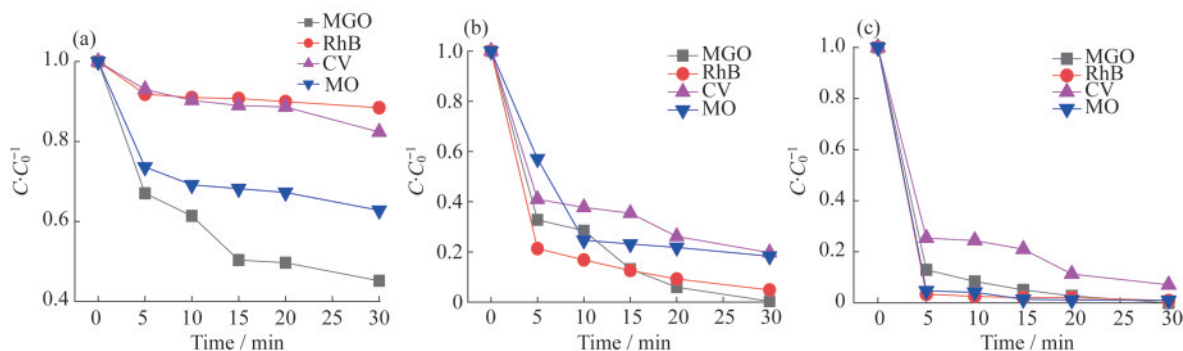


图10 3种生物炭对不同染料的吸附效果。(a) MSAC;(b) WAC;(c) CSAC

2.3 MSAC活化PMS降解有机染料的实验结果

通过前面的吸附实验发现MSAC对于染料的吸附效果并不明显,但此前研究表明生物炭表面的缺陷位可作为活化PMS的活性中心.故猜测MSAC可能具有良好的催化降解效果,因而进行催化降解实验.

图11为MSAC对罗丹明B、孔雀绿、结晶紫、甲基橙4种染料的去除率图.由图11可知:相同条件下,MSAC对罗丹明B、孔雀绿、结晶紫、甲基橙4种染料的去除率均很高,对孔雀绿降解效果最好,可达98.1%,对罗丹明B降解效果最差,达84.2%.且其中吸附作用的影响微弱.

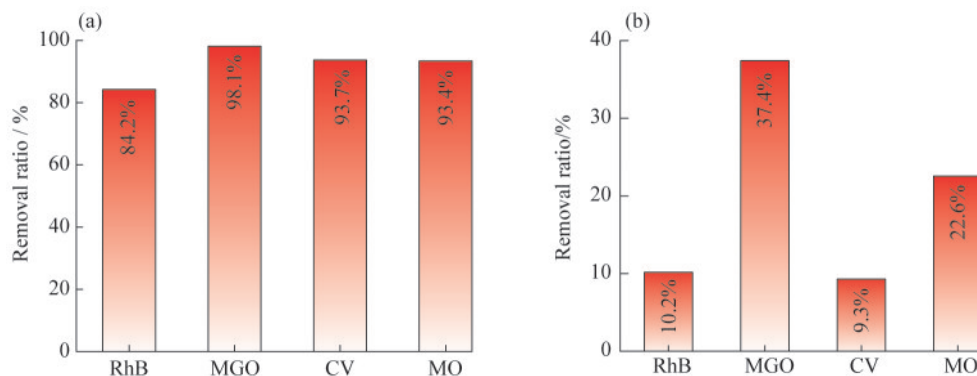


图11 (a) MSAC/PMS体系和(b) MSAC对不同染料的去除率

MSAC对于有机染料的去除显著依赖于其活化PMS的能力.PMS中有O—OH键,断裂可产生氧自由基($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$ 等),产生的氧自由基可氧化有机污染物,从而实现染料的去.但PMS自发分解速度较慢,在加入非金属催化剂生物炭材料MSAC后可加速O—O键断裂,大大提高催化降解污染物的效率.

3 结 论

本文作者创新性地采用瓜子壳作为前体,制备了生物质活性炭MSAC,并探究其在活化PMS降解染料方面的作用.通过实验对比WAC和CSAC,发现MSAC的吸附作用微弱,其对于染料的去.主要通过催化降解作用.通过表征检测,判断其属于介孔材料,活化PMS的降解能力主要与MSAC表面的缺陷结构有关.

参考文献:

- [1] 武大鹏,穆伊芳.影响生物质碳材料吸附性能的关键因素[J].科技智囊,2020,4(7):63-65.

- WU D P, MU Y F. The key factors affecting the adsorption performance of biochar [J]. Think Tank of Science & Technology, 2020, 4(7): 63–65.
- [2] 唐晓剑. 印染废水治理技术应用及进展探讨 [J]. 轻纺工业与技术, 2020, 49(10): 107–108.
- TANG X J. Application and progress of printing dyestuff wastewater treatment technology [J]. Light and Textile Industry and Technology, 2020, 49(10): 107–108.
- [3] 党永辉, 徐红霞, 魏丽南, 等. 板栗壳对水中孔雀石绿和刚果红的吸附研究 [J]. 化工新材料, 2016, 44(10): 122–124.
- DANG Y H, XU H X, WEI L N, et al. Study on the sorption of chestnut shell powder for malachite green and Congo red in water [J]. New Chemical Material, 2016, 44(10): 122–124.
- [4] 张海波, 苏龙, 程红艳, 等. 不同热解温度制备的香菇菌糠生物炭对孔雀石绿的吸附及其机理分析 [J]. 核农学报, 2021, 35(5): 1231–1242.
- ZHANG H B, SU L, CHENG H Y, et al. Adsorption and mechanism analysis of malachite green adsorption by spent lentinusedodes substrate based biochar prepared at different pyrolysis temperatures [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(5): 1231–1242.
- [5] 张净净, 李海朝, 仁青卓玛, 等. 鱼鳞活性生物炭对孔雀石绿的吸附性能研究 [J]. 化学与生物工程, 2021, 38(4): 41–47.
- ZHANG J J, LI H C, RENQING Z M, et al. Adsorption performance of fish scale biological activated carbon to Malachite Green [J]. Chemistry & Bioengineering, 2021, 38(4): 41–47.
- [6] 刘晶冰, 燕磊, 白文荣, 等. 高级氧化技术在水处理的研究进展 [J]. 水处理技术, 2011, 37(3): 11–17.
- LIU J B, YAN L, BAI W R, et al. Study progress of water treatment by advanced oxidation processes [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(3): 11–17.
- [7] 李鑫, 尹华, 罗昊昱, 等. α -磁性生物炭负载 MnO_2 活化过一硫酸盐降解 2-2-4-4-四溴联苯醚 [J/OL]. 环境科学, 2021 [2021-07-15]. DOI: 10.13227/j.hjlx.202102183.
- LI X, YIN H, LUO H Y, et al. Degradation 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether by activated peroxymonosulfate through magnetic biochar supported α - MnO_2 [J]/OL. Environmental Science, 2021 [2021-07-15]. DOI: 10.13227/j.hjlx.202102183.
- [8] HUANG M, WANG Y, WAN J Q, et al. Facile construction of highly reactive and stable defective iron-based metal organic frameworks for efficient degradation of Tetrabromobisphenol A via persulfate activation [J]. Environmental Pollution, 2020, 256: 113399.
- [9] 韩子文, 陈威, 任宇亭, 等. 450 °C 下制备广玉兰落叶生物炭对亚甲基蓝吸附性能及机理的研究 [J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2021, 43(3): 264–270.
- HAN Z W, CHEN W, REN Y T, et al. Adsorption properties and mechanism of methylene blue by deciduous biochar of Guangyulan prepared at 450 °C [J]. Journal of Hubei University (Natural Science), 2021, 43(3): 264–270.
- [10] 徐雪斌, 丁竹红, 胡忻, 等. 花生壳基和木屑基生物炭对离子型染料和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2017, 39(9): 929–935.
- XU X B, DING Z H, HU X, et al. Adsorption of aqueous ionic dyes and $\text{Pb}(\text{II})$ onto biochars derived from peanut shell and saw dust [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(9): 929–935.
- [11] 季雪琴, 吕黎, 陈芬, 等. 秸秆生物炭对有机染料的吸附作用及机制 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1648–1654.
- JI X Q, LYU L, CHEN F, et al. Sorption properties and mechanisms of organic dyes by straw biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(5): 1648–1654.

- [12] 吴有龙,徐嘉龙,马中青,等. KOH 活化法制备气化稻壳活性炭及其吸附性能 [J]. 生物质化学工程, 2021, 55(1): 31-38.
- WU Y L, XU J L, MA Z Q, et al. Preparation of activated carbon from gasified rice husk char activated by KOH and its adsorption properties [J]. Biomass Chemical Engineering, 2021, 55(1): 31-38.
- [13] 魏浩然. 三种生物质基活性炭的制备及其对 CO₂ 的吸附研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- WEI H R. The preparation of three biomass-derived activated carbons and their CO₂ sorption [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [14] 唐裕芳,赵月梅,李玉芹,等. 香樟叶生物质炭制备及其吸附孔雀石绿性能研究 [J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2020, 42(1): 1-6.
- TANG Y F, ZHAO Y M, LI Y Q, et al. Preparation of bio-carbon from *C. Camphora* and its adsorption performance for malachite green [J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2020, 42(1): 1-6.
- [15] 张建,陈素红,张成禄,等. 水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 1-5.
- ZHANG J, CHEN S H, ZHANG C L, et al. The preparation and adsorptive removal of malachite green from aqueous solution onto activated carbon prepared from *lythrum salicaria* pedicel [J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(3): 1-5.
- [16] 任鹤云,李月中. MBR 法处理垃圾渗滤液工程实例 [J]. 给水排水, 2004, 30(10): 36-38.
- REN H Y, LI Y Z. MBR treatment of landfill leachate engineering example [J]. Water & Wastewater Engineering, 2004, 30(10): 36-38.
- [17] OUYANG D, CHEN Y, YAN J C, et al. Activation mechanism of peroxy monosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: Important role of biochar defect structures [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 614-624.
- [18] DUAN X G, AO Z M, SUN H Q, et al. Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(7): 4169-4178.
- [19] SUN H Q, LIU S Z, ZHOU G L, et al. Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5466-5471.
- [20] LIU H, SUN P, FENG M B, et al. Nitrogen and sulfur codoped CNT-COOH as an efficient metal-free catalyst for the degradation of UV filter BP-4 based on sulfate radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 1-10.

(责任编辑:郁慧)